26267 DUP.

IGM85-302-164
CNRC 26267

Analyse différentielle d'une poudre commerciale de TiNi et de son mélange avec du bore

Rapport intérimaire

par

Jean-Jacques Hechler

Institut de génie des matériaux

6 février 1985

Distribution: S. Allard
S. Dallaire

I. NATURE DES ECHANTILLONS

a) TiNi, après 30½ h de broyage

C'est une poudre commerciale de composition voisine de Ti_2Ni qui a été chauffée vers 1050°C sous argon, refroidie dans le four puis broyée. La poudre obtenue est gris-noire.

b) TiNi allié (- 100 mesh) + B avec (B/T) = 2,2

La poudre broyée TiNi a simplement été mélangée au bore à la température de la pièce. Le mélange est brun foncé.

Ces poudres ont été préparées par Sylvie Allard, groupe de Serge Dallaire. Les essais suivants ont été faits pour étudier l'action du bore sur la poudre TiNi.

II. ESSAIS

Tous les essais ont été faits sur l'appareil d'analyse thermique différentielle M2 de "Bureau de Liaison". Les masses des échantillons étaient voisines de 20 mg. Les creusets utilisés sont en alumine, le matériau référence étant également de l'alumine. Les vitesses de chauffe sont de 10°C/min et le domaine de température couvert va de 50°C à 1200°C. Un débit d'argon ou d'azote de qualité "prepurified" (O_2 < 5 ppm) d'environ 1 ml/min. circule dans la tête de mesure ATD. L'air contenu dans la sonde a été largement purgé par ces gaz avant de commencer l'essai. Aucune correction de ligne de base n'a été effectuée sur les courbes obtenues. Pour chaque échantillon, plusieurs essais ont été faits pour s'assurer de la reproductibilité des courbes. Tous les essais sont décrits en détails dans le cahier IGM no. 209, pp. 6 à 23.

1) TiNi (essai 852051), sous argon, de 25°C à 1200°C (fig. 1)

Lors de cet essai, la poudre initialement noire, s'est transformée en une poudre plus ou moins agglomérée. La partie supérieure de l'échantillon est devenue jaune verdâtre, la partie inférieure est

restée noire. L'échantillon n'a pas l'air d'avoir fondu. La courbe montre un fort effet exothermique dès 150°C avec un palier entre 300 et 450°C, un maximum vers 650°C et une décroissante progressive vers 1100°C, température à laquelle cet effet s'arrête.

2) TiNi + B (essai 851241), sous argon, de 25°C à 1200°C (fig. 2)

Lors de cet essai, la poudre s'est à nouveau agglomérée. La partie supérieure est devenue jaune sale et très dure mais néanmoins friable; la partie inférieure est devenue noire. L'échantillon n'a pas l'air d'avoir fondu.

3) TiNi (essai 851151), sous argon, de 700°C à 1200°C (fig. 3)

Cet essai diffère des 2 essais précédents uniquement par un chauffage rapide de 25° à 700°C (5-10 minutes). La courbe a ensuite été enregistrée à 10°C/min. Le fort effet exothermique est présent mais semble ici s'arrêter brutalement à 940°C. L'échantillon se présente à nouveau sous forme de poudre agglomérée mais entièrement de couleur jaune sale.

4) TiNi (essai 851081), sous azote, de 25°C à 1200°C (fig. 4)

La poudre s'est à nouveau agglomérée avec apparition d'une couche jaune sale en surface, le restant de l'échantillon étant resté noir. La courbe montre à nouveau un effet exothermique avec un maximum à 800°C suivi d'une diminution progressive jusqu'à 1200°C.

5) TiNi (essai 851142), sous azote, de 700°C à 1200°C (fig. 5)

Le chauffage de l'échantillon est identique à celui de l'essai 851151. La décroissante de l'effet exothermique est présent mais contrairement à l'essai 851151, elle ne s'arrête pas à 940°C. L'échantillon est devenu une poudre agglomérée entièrement jaune sale.

II. INTERPRETATION

a) Essais sour argon

On a essayé d'expliquer les courbes de TiNi par le diagramme de phase de TiNi donné en annexe. D'après ce diagramme, un mélange de TiNi

de composition voisine de Ti_2Ni devrait fondre entièrement vers 1020°C. Or, même chauffé à 1200°C, l'échantillon n'a pas l'air d'avoir fondu.

Dans tous les cas, l'échantillon est resté sous forme de poudre agglomérée et assez friable. Ceci laisse supposer que, si la poudre a effectivement une composition voisine de Ti_2Ni, elle est peut-être enveloppée d'une couche d'oxydes ou de tout autre "cocon". L'effet exothermique pourrait être expliqué par la solubilisation du Ni dans le Ti. Il est cependant difficile d'expliquer alors pourquoi il y a un effet maximum à 650°C et un palier à 350°C. On aurait également dû observer une disparition rapide de cet effet à 940°C, température à laquelle le phénomène de solubilisation s'arrête et est remplacé par le début de fusion endothermique de l'échantillon. Cet effet, a été remarqué partiellement lors de l'essai 851151. Ces deux essais diffèrent de plus par l'apparence finale des échantillons, jaune sale pour l'essai de 700 à 1200°C et noir pour l'essai de 25 à 1200°C. Dans les deux cas, le balayage de l'argon éliminant la possibilité d'une réaction avec l'air, les structures obtenues à 940°C sont alors différentes. Il se peut que des impuretés en concentration non négligeables soient présentes dans l'échantillon ou que, plus simplement, la vitesse de chauffe de 10°C/min. soit trop élevée pour suivre les changements prévus par le diagramme de phase.

Bien que l'explication des courbes soient difficiles, il est néanmoins possible de faire apparaître l'effet du bore. En plaçant les courbes 851241 et 852051 sur un même graphique (fig. 6), on remarque qu'elles sont identiques jusqu'à environ 650°C. La présence du bore rend la décroissance de l'effet exothermique moins rapide au-delà de 650°C. Le bore se manifeste également par une réaction exothermique supplémentaire entre 1050 et 1150°C.

L'effet global du bore sur les différents phénomènes au-delà de 650°C (solubilisation (?) + fusion (?) + réaction chimiques du bore (?)) semble donc exothermique. L'analyse thermique de ce système ne permet

guère d'en dire plus.

b) **Essais sous azote**

Ces essais ont été fait un peu par mégarde, la bouteille d'azote étant branchée à la place de la bouteille d'argon. Les résultats sont néanmoins intéressants.

En comparant les courbes 851081 (sous azote) et 852051 (sous argon) (fig. 7), on remarque que l'effet exothermique présente à nouveau le palier à 300°C mais bien moins marqué. Le maximum de cet effet est déplacé de 650°C sous argon vers 770°C sous azote. La décroissance au-delà de cette température ne présente rien de particulier.

En comparant les courbes 851151 (sous argon) et 851142 (sous azote) (fig. 8), on constate que la chute de l'effet exothermique à 940°C, température de l'eutectique, disparaît en présence d'azote.

Ces 2 essais sous azote montrent que la présence d'azote modifie à 650°C le comportement de TiNi. A 940°C, l'eutectique TiNi n'étant plus présent, on peut supposer que l'azote a déjà réagi avec l'échantillon.

IV. CONCLUSION

Ces essais ont montré que l'action du bore et de l'azote sur un alliage TiNi commence vers 650°C, que le comportement thermique de ces mélanges est relativement complexe et qu'il peut changer considérablement selon le mode de chauffage.

Fig. 1.

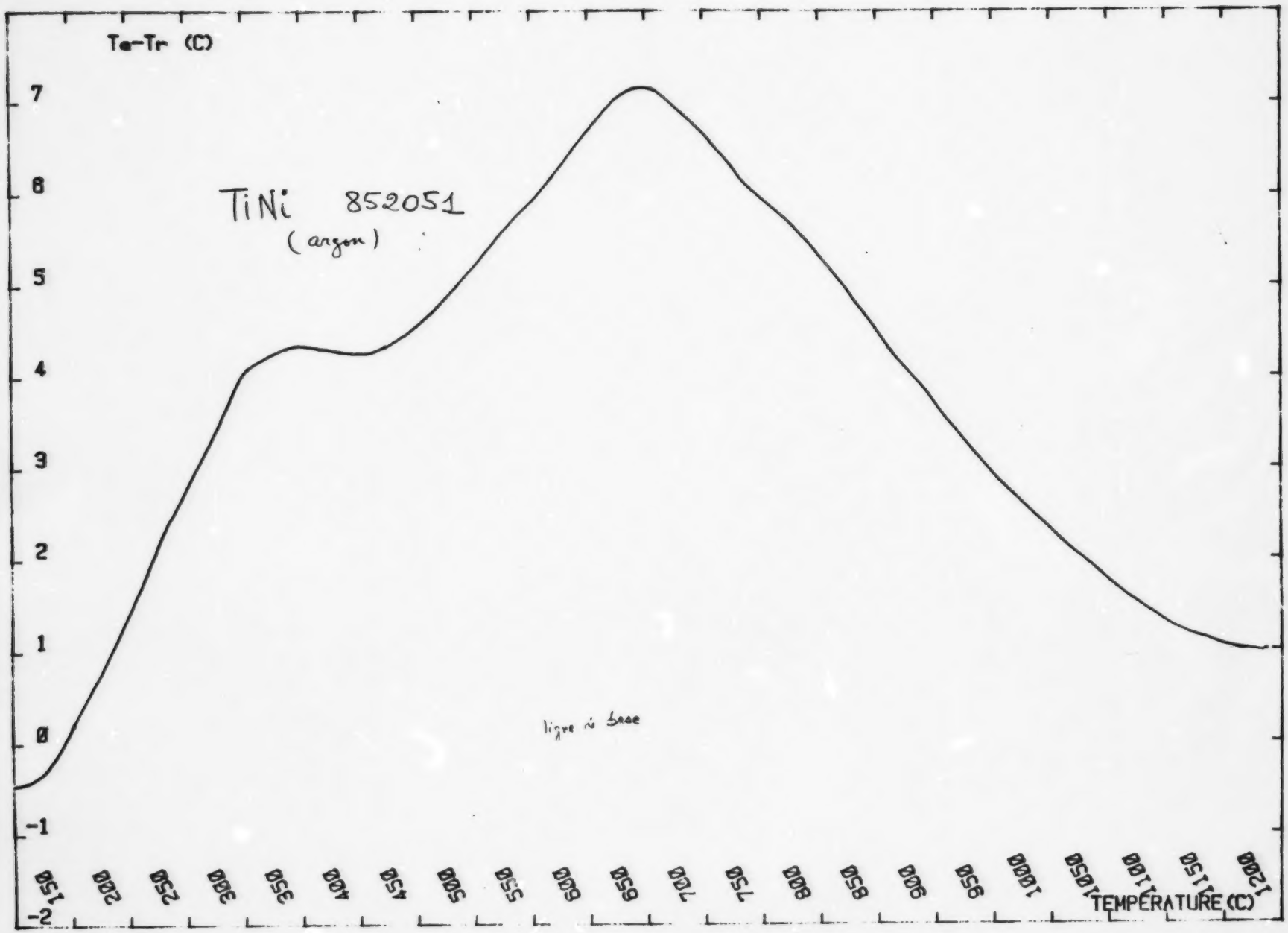

Te-Tr (C)
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
TiNi 852051
(argon)
ligne de base
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig. 2.

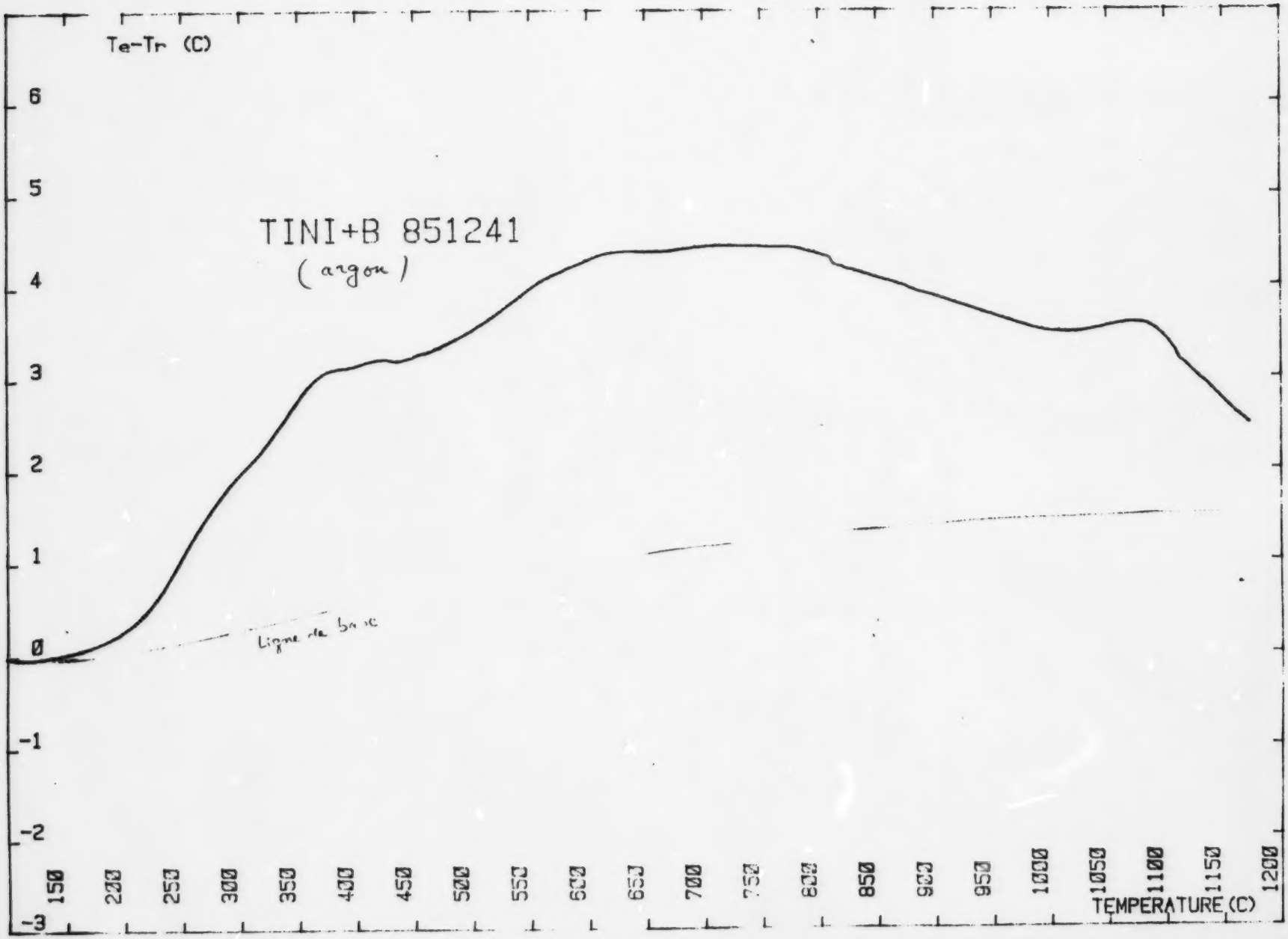

Te-Tr (C)
TINI+B 851241
(argon)
Ligne de base
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig. 3.

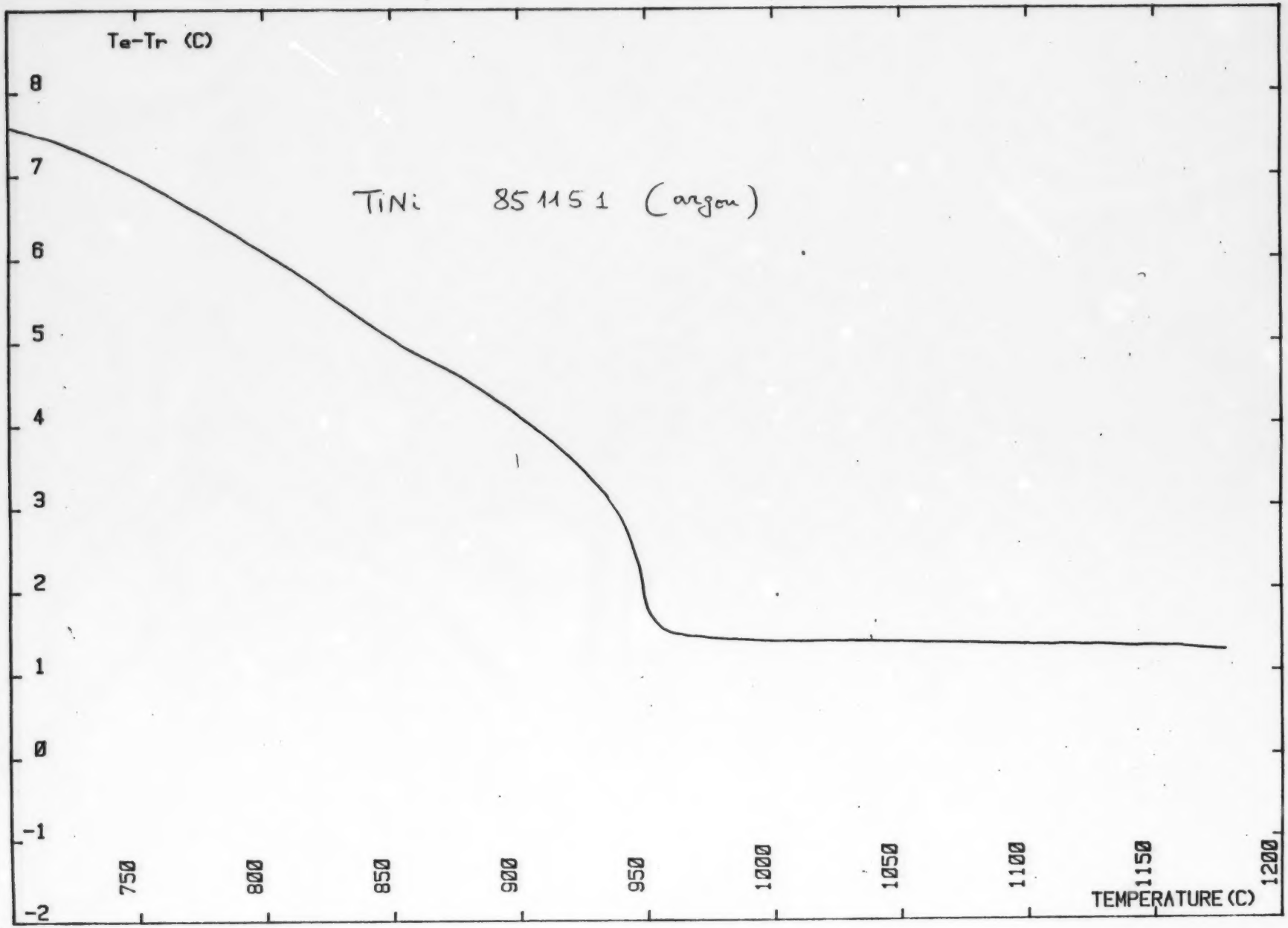

Te-Tr (C)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
TiNi 851151 (argon)
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig. 4

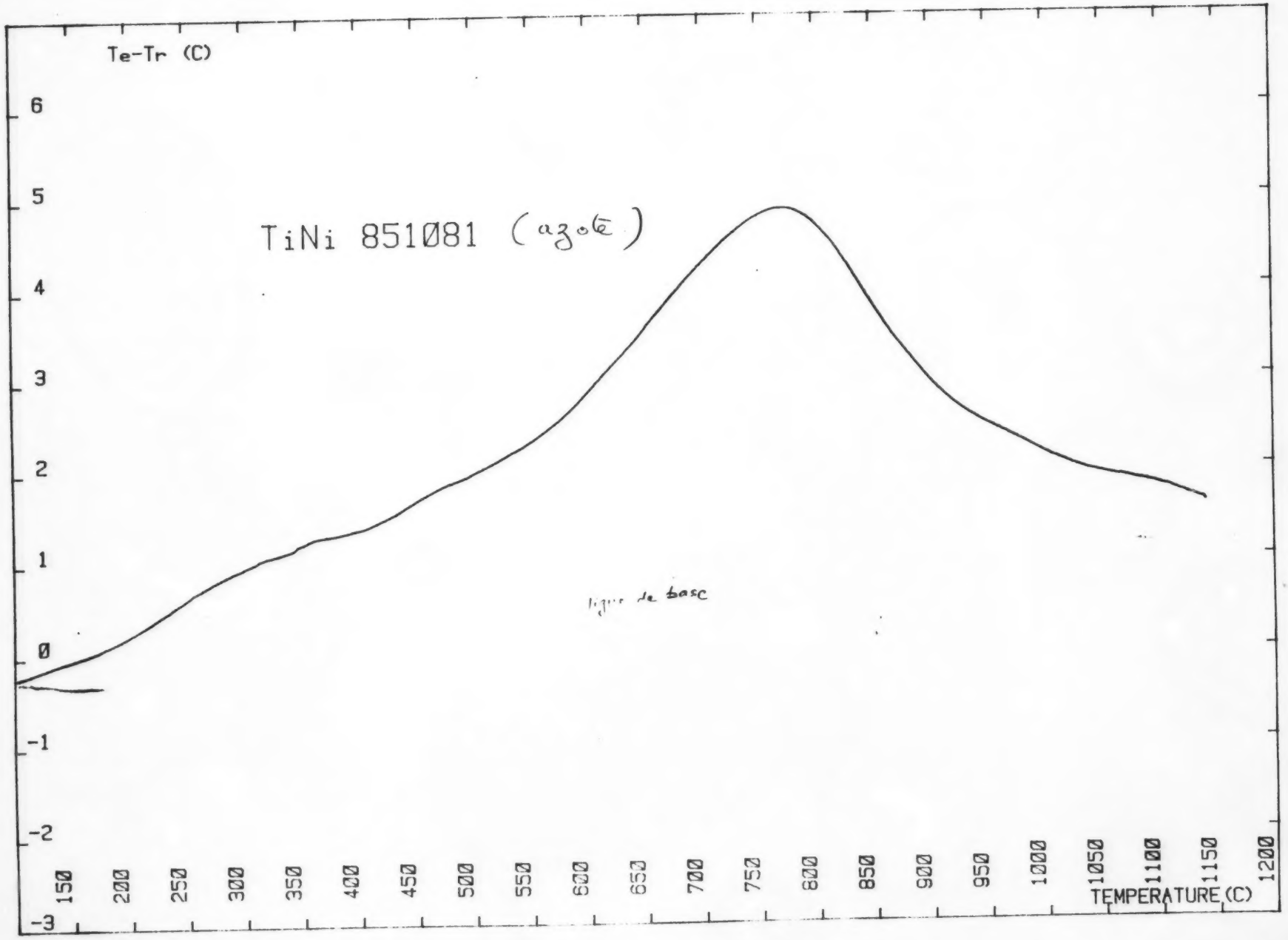

Te-Tr (C)
TiNi 851081 (azote)
ligne de base
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig. 5.

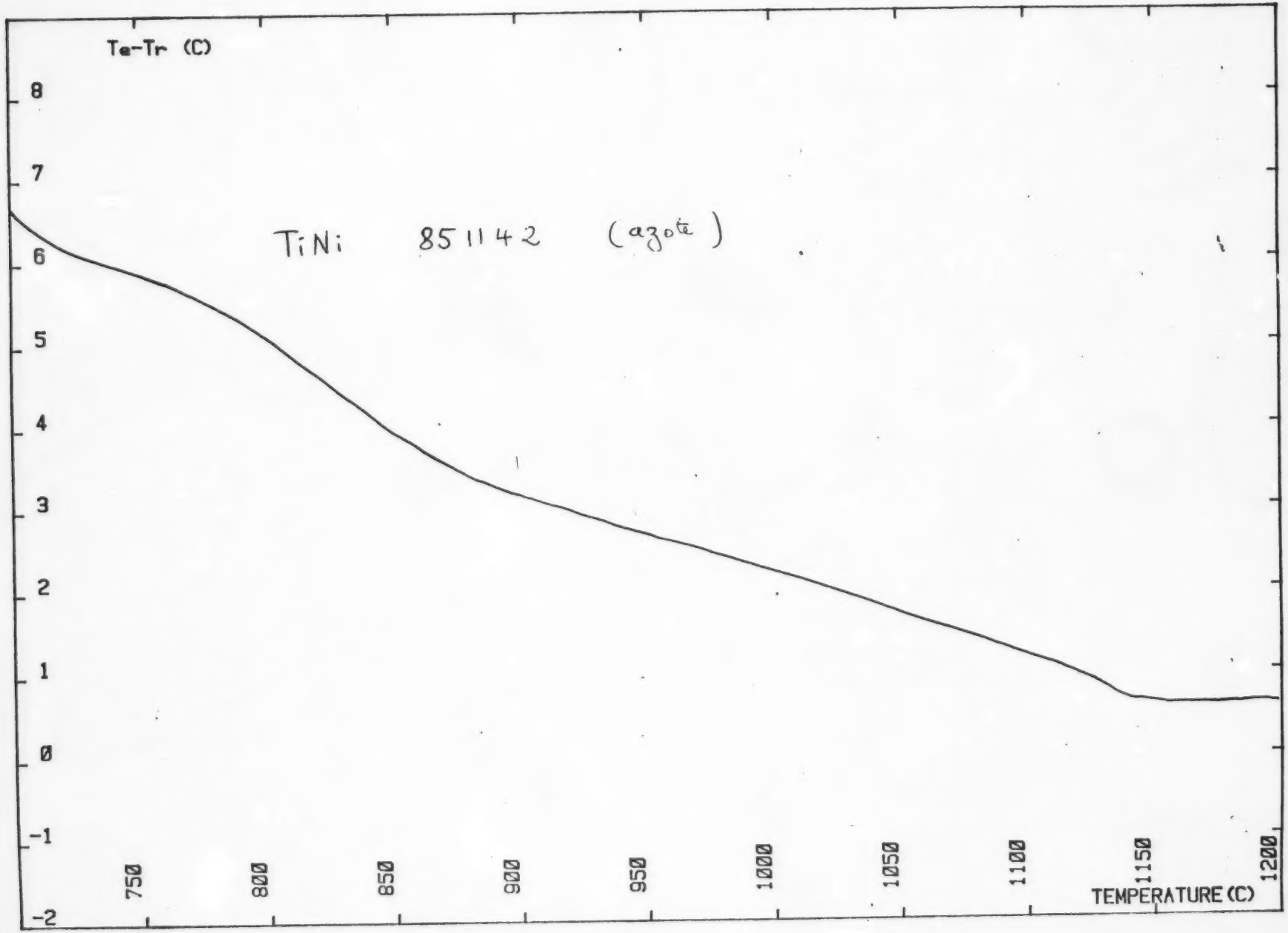

Te-Tr (C)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
TiNi 851142 (azote)
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig - 6.

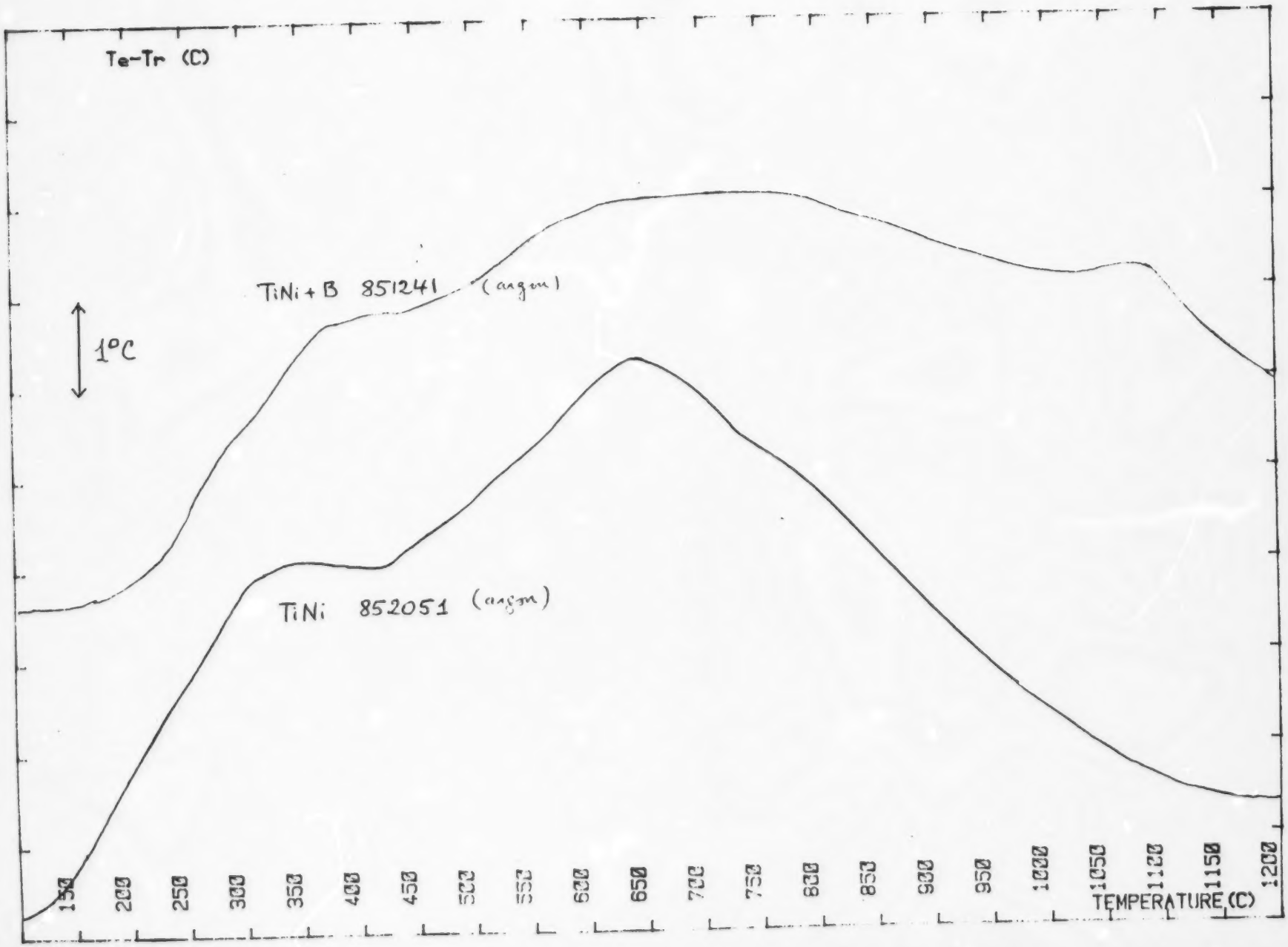

Te-Tr (C)
TiNi+B 851241 (argon)
1°C
TiNi 852051 (argon)
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig - 7.

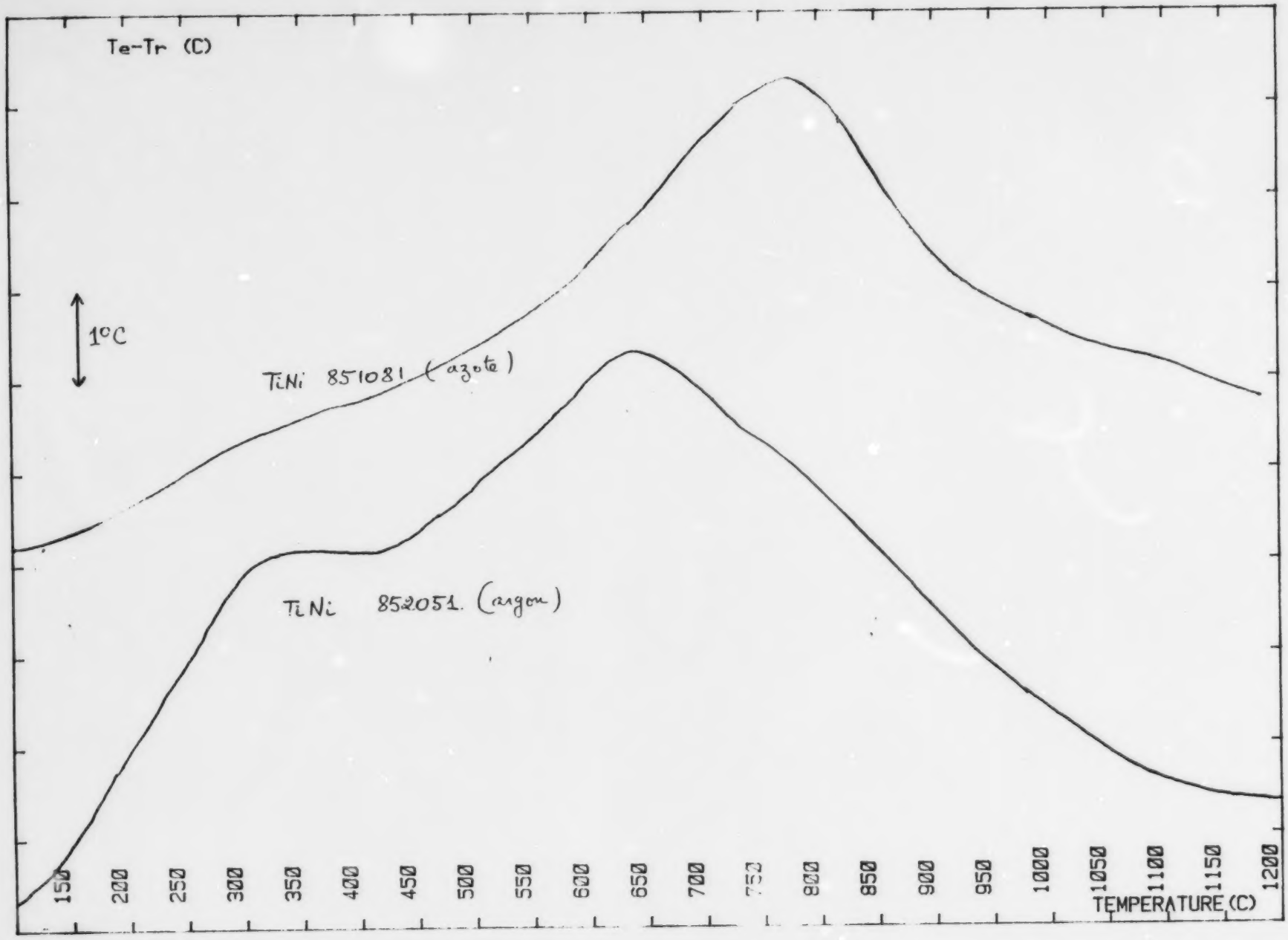
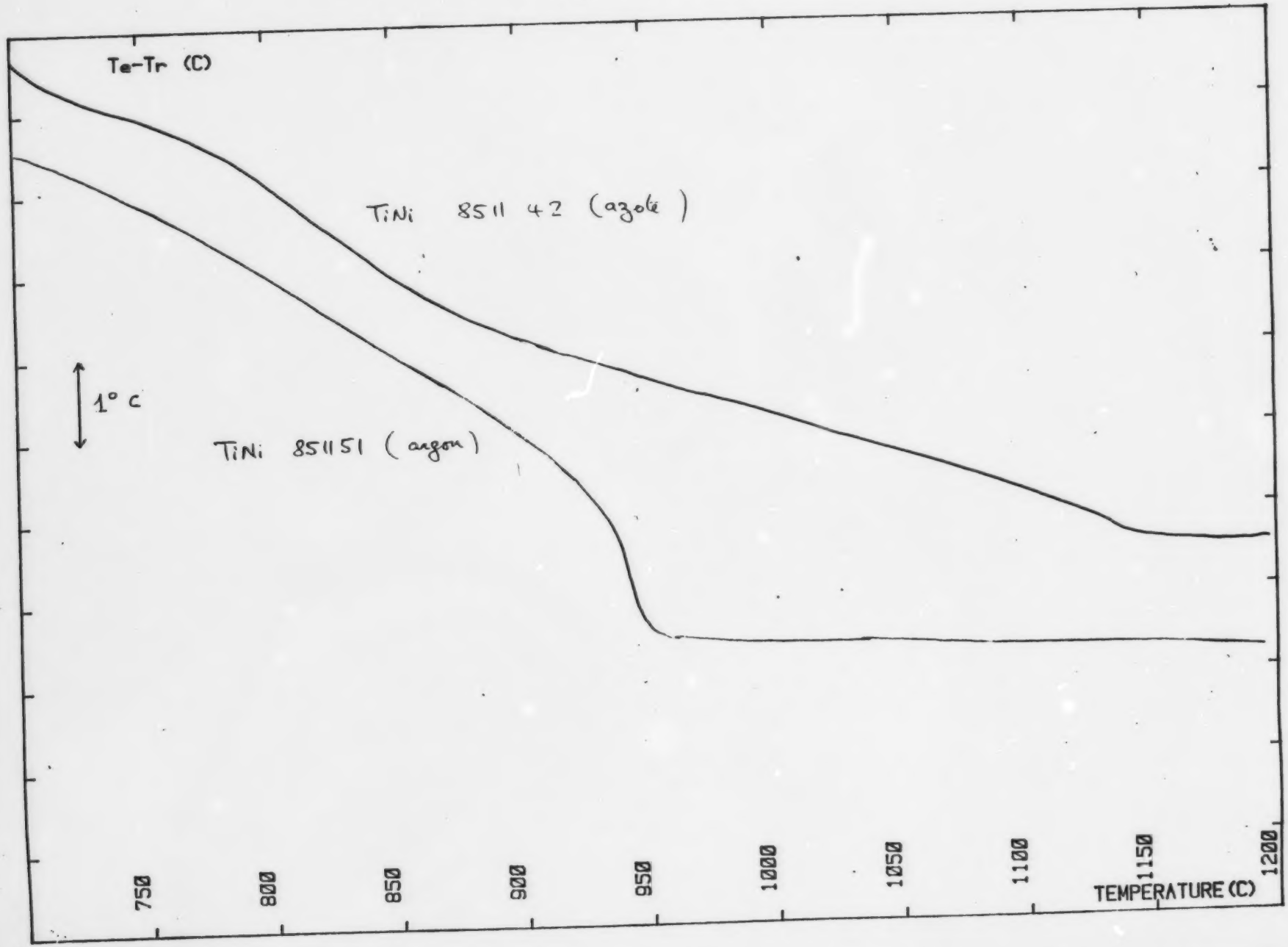
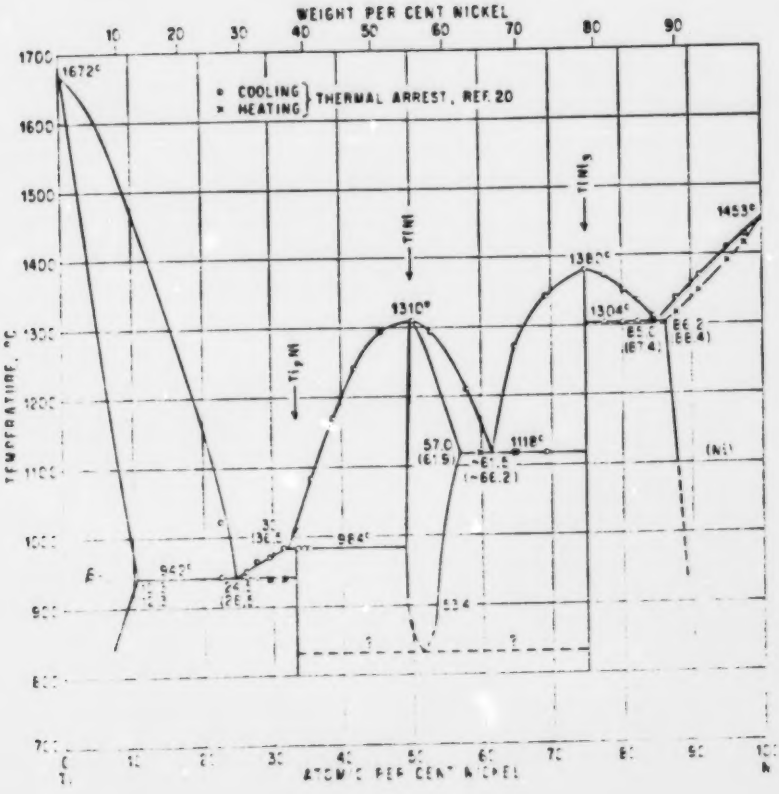

Te-Tr (C)
1°C
TiNi 851081 (azote)
TiNi 852051. (argon)
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)

Fig. 8


Te-Tr (C)
TiNi 8511 42 (azote)
1° C
TiNi 851151 (argon)
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
TEMPERATURE (C)


WEIGHT PER CENT NICKEL
ATOMIC PER CENT NICKEL
TEMPERATURE, °C
1672°
COOLING
HEATING
THERMAL ARREST, REF. 20
Ti2Ni
TiNi
TiNi3
1310°
1380°
1304°
1453°
1118°
57.0
(61.5)
(~66.2)
984°
942°
934
(Ni)